



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 40 821 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 40 821.0
㉔ Anmeldetag: 4. 12. 92
㉕ Offenlegungstag: 9. 6. 94

⑤① Int. Cl.⁵:
G 02 F 1/01
G 02 F 1/19
G 02 F 1/13
C 09 K 19/02
C 09 K 19/06
C 09 K 19/58
// C09K 19/06

DE 42 40 821 A 1

⑦① Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:
Poetsch, Eike, 6109 Mühlthal, DE; Pohl, Ludwig, 6100
Darmstadt, DE; Junge, Michael, 6102 Pfungstadt,
DE; Eidenschink, Rudolf, Dr., 6500 Mainz, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

US 49 19 521
EP 04 26 291 A3
EP 04 26 291 A2
JP Patents Abstracts of Japan: 2-232630 A., P-1138,
Dec. 5, 1990, Vol. 14, No. 547;
4- 9822 A., P-1339, Apr. 17, 1992, Vol. 16, No. 159;
1-145635 A., P- 929, Sept. 7, 1989, Vol. 13, No. 403;
1-145636 A., P- 929, Sept. 7, 1989, Vol. 13, No. 403;
4- 42213 A., P-1357, May 21, 1992, Vol. 16, No. 218;

⑤④ Elektrooptisches System

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein elektrooptisches
System, welches zwischen 2 Substratplatten, welche Elek-
trodenschichten und ggf. Polarisationschichten aufweisen,
mikroporöses Wirtsmaterial enthält, in dessen Poren aniso-
trope, stäbchenförmige Moleküle, welche einen Querdipol
aufweisen, im wesentlichen längs ihrer Längsachse eingela-
gert sind.

DE 42 40 821 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 94 408 023/284

11/40

Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.

R' und R'' bedeuten in den Verbindungen der Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R'' voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl oder Alkenyl ist. In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bedeutet R'' -CN, -CF₃, F, Cl oder -NCS; R hat dabei die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a bis 5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl oder Alkenyl. Aber auch andere Varianten der vorgesehenen Substituenten in den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 sind gebräuchlich. Viele solcher Substanzen oder auch Gemische davon sind im Handel erhältlich.

Die beschriebenen Substanzen — sowohl die einfachen organischen nicht-flüssigkristallinen Verbindungen als auch die Flüssigkristallverbindungen — sind vielfach kommerziell erhältlich; in jedem Fall aber sind sie nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu herstellbar.

Als mikroporöses Material kommen sowohl anorganische als auch organische Materialien in Betracht.

Besonders bevorzugte mikroporöse anorganische Materialien sind Zeolithe (= Alumosilikate), Alumophosphate oder smektische Tone.

Zeolithe und Alumophosphate können nach verschiedenen Kriterien klassifiziert werden (s. M.E. Davies et al, Chem. Mater., 4 (1992), 756—768). So kann man nach der Kristallmorphologie zwischen eindimensionalen Faserzeolithen bzw. Alumophosphaten, welche eine im wesentlichen stäbchenförmige Morphologie aufweisen, und 2-dimensionalen Blätterzeolithen bzw. Alumophosphaten sowie 3-dimensionalen oder Würfelzeolithen bzw. -alumophosphaten unterscheiden.

In den erfindungsgemäßen elektrooptischen Systemen können Zeolithe bzw. Alumophosphate unterschiedlichster Morphologie verwendet werden. Vorzugsweise werden jedoch ein- oder zweidimensionale und insbesondere eindimensionale Zeolithe bzw. Alumophosphate benutzt.

Es können zwar auch Mischungen verschiedener Zeolithe und/oder Alumophosphate benutzt werden, was jedoch i.a. nicht bevorzugt ist. Die elektrooptischen Systeme gemäß der vorliegenden Erfindung basieren vorzugsweise auf einem einzigen Zeolith bzw. Alumophosphat.

Die Zeolith- bzw. Alumophosphatkristalle sind vorzugsweise mehr oder weniger einheitlich ausgerichtet. Dies kann häufig durch einfaches mechanisches Schütteln erreicht werden, da die Zeolith- bzw. Alumophosphatstäbchen oder -plättchen sich vorzugsweise parallel zueinander anordnen. Daneben ist es vielfach auch möglich, Zeolithe bzw. Alumophosphate durch Anlegen eines starken Gleichspannungsfeldes zu orientieren, wobei typischerweise Feldstärken zwischen 2—3 kV cm⁻¹ erforderlich sind (s. J. Caro et al, loc.cit., S. 160). Bei einer Ausrichtung der Zeolith- bzw. Alumophosphate durch ein starkes elektrisches Gleichspannungsfeld erfolgt die Orientierung vorzugsweise vor Zugabe des Flüssigkristalls, um dessen teilweise oder vollständige Zersetzung zu vermeiden.

Eine mehr oder weniger einheitliche Orientierung der Zeolith- bzw. Alumophosphatkristalle ist nicht unbedingt erforderlich, aber vorteilhaft, da hierdurch auch eine in einer bzw. in zwei Dimensionen im wesentlichen einheitliche Orientierung der anisotropen Moleküle resultiert, was zu gut definierten Schwellenspannungen und zu relativ steilen elektrooptischen Kennlinien führt; daneben wird ein verbesserter Kontrast erhalten.

Erfindungsgemäß werden vorzugsweise synthetische Zeolithe oder Alumophosphate verwendet, deren Porengrößen durch die Synthesebedingungen in einem weiten Bereich variiert und definiert eingestellt werden können (s. M.E. Davies et al, loc. cit.). Die Porengrößen variieren typischerweise zwischen etwa 4 und 13 oder mehr Å. So weist z. B. der Zeolith ZSM-5 einen Porendurchmesser von etwa 6 Å auf, was zur Einlagerung von Sechsringen wie z. B. Cyclohexan- oder Benzolderivaten ausreicht; dagegen weist das sehr weitporige Alumophosphat VPI-5 Porendurchmesser von etwa 12 Å auf, was z. B. zur Einlagerung relativ großer Amine wie z. B. (C₄F₉)₃N ausreicht.

Die erfindungsgemäß verwendeten Zeolithe weisen vorzugsweise Porendurchmesser von mindestens 5 Å und insbesondere von nicht weniger als 6 Å auf.

In Zeolithen kann die Oberflächenpolarität und damit insbesondere die Polarität der inneren Oberfläche der Poren durch Variation des SiO₂-Gehaltes in einem weiten Bereich variiert werden; dabei nimmt die Hydrophilie der Zeolith-Oberfläche mit steigendem SiO₂-Gehalt zu. Im Unterschied dazu weisen Alumophosphate als 3—5-Systeme immer eine relativ hohe bis hohe Hydrophilie auf.

Die in den erfindungsgemäßen elektrooptischen Systemen verwendeten anisotropen, stäbchenförmigen Moleküle und das anorganische mikroporöse Material sind vorzugsweise so aufeinander abgestimmt, daß die Flüssigkristallmoleküle eine stärkere Bindungsaffinität zu den Poren als zur Oberfläche der Zeolithkristalle aufweisen. Da die Polarität von "Kopf bzw. Schwanz" der anisotropen Moleküle durch Auswahl entsprechender terminaler Gruppen in einem weiten Bereich variiert werden kann und da auch die Polarität der Zeolithkristalle in einem weiteren Bereich gezielt eingestellt werden kann, ist die erforderliche Anpassung von stäbchenförmigen Molekülen und Zeolithkristall unproblematisch und kann vom Fachmann leicht durchgeführt werden; ggf. sind einige Routineversuche erforderlich, um die Abstimmung zu optimieren, wobei es zur Durchführung dieser Routineversuche keiner erfinderischen Tätigkeit bedarf.

Die anorganischen mikroporösen Materialien basieren insbesondere auf Alumosilikaten oder Alumophosphaten, daneben kommen auch Oxide bzw. Phosphate von Ga, Ge, B, Be und Zn in Betracht.

Neben diesen Hauptbestandteilen können die mikroporösen Materialien weitere Zusätze wie z. B. Ti, Fe, Co, Cr, V, Mg oder Mn als Bleimischung in kleineren Mengen enthalten. Eine ganze Reihe geeigneter mikroporöser

ABSTRACT

The invention concerns an electro-optical system, consisting of (a) two substrates of a microporous material provided with electrode layers and optionally with polarization layers; and (b) anisotropic, rod-shaped, transverse dipole molecules positioned in the pores of microporous material (a) and oriented along their longitudinal axes.

Page 6, lines 31-38

The zeolite and/or Aluminophosphate are preferably more or less uniformly aligned. This can be achieved frequently by simply mechanical vibrating, since the zeolite and/or Aluminophosphate or panels arrange themselves preferably parallel to each other. Besides it is often also possible to orient zeolites and/or Aluminophosphate by creation of a strong DC voltage field whereby typically field strengths between 2-3 kV cm⁻¹ are necessary (s. J. Caro et aluminium, loc.cit., S. 160). In the case of an adjustment of the zeolite and/or Aluminophosphate by a strong electrical DC voltage field orientation preferably takes place before addition of liquid crystal, in order to avoid its partial or complete decomposition.